

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-158643

(43)Date of publication of application : 19.06.1990

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C08L 15/00

(21)Application number : 63-311575

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  
LTD

(22)Date of filing : 09.12.1988

(72)Inventor : SHIBATA TORU  
TERAMOTO TOSHIO  
TAKEUCHI YASUO  
MAKINO KENYA(54) HYDROGENATED DIENE-BASED COPOLYMER RESIN COMPOSITION AND  
PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, excellent in processability, surface gloss, coating properties, impact resistance, etc., and suitable as automotive bumpers, etc., by blending polypropylene resin with a specific amount of a specified hydrogenated diene-based copolymer.

CONSTITUTION: A resin composition obtained by melt mixing (A) 50-20wt.% polypropylene resin having 0.3-100g/10min melt flow rate with (B) 50-80wt.% hydrogenated diene-based copolymer obtained by hydrogenating  $\geq 70$ wt.% olefinic unsaturated bonds in a copolymer which is a random copolymer, prepared from one or more conjugated dienes with 3-50wt.% vinyl aromatic compound and having  $\leq 10$  molecular weight distribution and 10-90wt.% vinyl bond content in the diene part of the copolymer and further melt mixing the resultant pellet-like or massive blend with crystalline polypropylene resin. The contents of the components are 95-30wt.% component (A) and 5-70wt.% component (B).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection][Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-158643

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 08 L 23/10  
15/00

識別記号

LCL  
LBG

庁内整理番号

7107-4 J  
6770-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 水添ジエン系共重合体樹脂組成物、およびその製造方法

⑯ 特 願 昭63-311575

⑰ 出 願 昭63(1988)12月9日

⑱ 発 明 者 柴 田 徹 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 寺 本 俊 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 竹 内 泰 雄 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑲ 発 明 者 牧 野 健 哉 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉑ 代 理 人 弁理士 奥山 尚男 外2名

明 柴田 徹

## 1. 発明の名称

水添ジエン系共重合体樹脂組成物、および  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (A) ポリプロピレン樹脂95～30重量%と、

(B) 少なくとも1種の共役ジエンと3～50重量  
%のビニル芳香族化合物とのランダム共重合体で  
あって、分子量分布( $M_w/M_n$ )が10以下であり、か  
つ共重合体中のジエン部のビニル結合含有率が10  
～90%である共重合体のオレフィン性不飽和結合  
の少なくとも70%を水素添加した水添ジエン系共  
重合体5～70重量%からなることを特徴とする水  
添ジエン系共重合体樹脂組成物。

(2) (A) ポリプロピレン樹脂50～20重量%と、

上記(B) 水添ジエン系共重合体50～80重量%とを  
熔融混合して得られたベレット状または塊状の配  
合物を、結晶性ポリプロピレン樹脂とさらに熔融  
混合することを特徴とする請求項(1)記載の水添ジ  
エン系共重合体樹脂組成物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## a. 産業上の利用分野

本発明は、自動車内・外装品、特に自動車のバン  
パーなどに有用な水添ジエン系共重合体樹脂組成物  
に関し、さらに詳細にはポリプロピレン樹脂に特定  
の水添ジエン系共重合体を組み合わせた加工性、表  
面光沢、塗装性および耐衝撃性の改良された水添ジ  
エン系共重合体樹脂組成物に関する。

## b. 従来の技術

ポリプロピレン樹脂は、成形性、価格などの面か  
ら自動車内・外装品、特に自動車のバンパーなどに  
多く使用されている。しかし、低温における耐衝撃  
性および塗装強度などが劣るため、それを改良する  
ためにエチレン-プロピレン共重合体ゴムなどの改  
質材を配合している(例えば特公昭37-8483号、同  
36-150432号など)。またポリプロピレン樹脂の低  
温耐衝撃性を高くする方法として、エチレン-プロ  
ピレン共重合体ゴムの添加量を多くする、あるいは  
より高分子量のエチレン-プロピレン共重合体ゴム  
を添加するなどの方法が採用されている。

しかしながら、エチレン-プロピレン共重合体ゴムの添加量を多くすると、剛性が低下する。また、剛性低下防止のため高分子量のエチレン-プロピレン共重合体ゴムを添加すると、ゴムの分散性が低下し、表面光沢も低下する。

近年自動車のバンパーは、低燃費、ファッション、個性化などのニーズから形状の変化、大型化が進み、それに伴ってバンパー材の要求物性も多様化してきた。要求物性の1つとして安全性の面から軟質化の指向がある。従来、ポリプロピレン樹脂組成物を軟質化する方法として、エチレン-プロピレン共重合体ゴムの添加量を多くする、あるいは鉱物油などの可塑剤を添加するなどの方法が提案されてきた。

しかしながら、エチレン-プロピレン共重合体ゴムの添加量を多くすると、成形物表面のベタつき性などの加工性が劣化するという問題がある。また鉱物油などの可塑剤を添加すると、軟質化を図ることはできるが、鉱物油が成形物表面ににじみ出るなどの問題があった。

上述した如く、ポリプロピレン樹脂にエチレン-

が10以下であり、かつ共重合体中のジエン部のビニル結合含有率が10~90%である重合体を水素添加してなり、該共重合体のオレフィン性不飽和結合の少なくとも70%が水素添加された水添ジエン系共重合体5~70重量%からなる水添ジエン系共重合体樹脂組成物を提供するものである。

さらに本発明は、(A) ポリプロピレン樹脂50~20重量%と、上記 (B) 水添ジエン系共重合体50~80重量%とを熔融混合して得られたペレット状または塊状の配合物を、結晶性ポリプロピレン樹脂とさらに熔融混合し、それによって、最終的に上記の組成比をもつ水添ジエン系共重合体樹脂組成物を製造する方法を提供するものである。

本発明に用いるポリプロピレン樹脂(A) は、特に限定されないが、一般にチーグラ-ナック触媒と呼ばれている遷移金属触媒を用い、プロピレンを単独重合することによって得られるプロピレン単独重合体、またはプロピレンと少量のエチレンもしくは炭素数4ないし12の $\alpha$ -オレフィンとを共重合することによって得られるプロピレンとエチレンもしくは

プロピレン共重合体ゴムなどを改質材として添加することが知られているが、それによる改善は未だ十分でない。また、要求物性の多様化に対応するには、上記のエチレン-プロピレン共重合体ゴムなどの改質材では不十分である。

#### c. 発明が解決しようとする課題

本発明は、これらの従来技術の課題を解決するためになされたもので、ポリプロピレン樹脂の加工性、表面光沢、塗装性および耐衝撃性を改良し、多様化する要求物性に幅広く対応できる改質ポリプロピレン樹脂を提供することを目的とする。

#### d. 課題を解決するための手段

本発明者等は、鋭意検討の結果、特定の水添ジエン系共重合体をポリプロピレン樹脂に配合することにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、(A) ポリプロピレン樹脂95~30重量%と、(B) 少なくとも1種の共役ジエンと3~50重量%のビニル芳香族化合物とのランダム共重合体であって、その共重合体の分子量分布(Mw/Mn)

は $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が用いられる。

上記ポリプロピレン樹脂が共重合体である場合は、該共重合体中のエチレンもしくは $\alpha$ -オレフィンの共重合体の割合は通常3~25重量%であり、ランダムまたはブロック共重合体のいずれであってもよい。

なお、かかるポリプロピレン樹脂のメルトフローレートは、0.3~100g/10分(230℃)、好ましくは2~70g/10分(230℃)である。

また、本発明を実施するにあたり、これらのポリプロピレン樹脂は、単独または2種以上を併用してもよい。

本発明に使用される水添ジエン系共重合体(B) は水素添加される前の、少なくとも1種の共役ジエンと3~50重量%のビニル芳香族化合物とのランダム共重合体(これらのランダム共重合体を、以降ランダム共重合体と称する。)は、例えば、有機リチウム開始剤を用い炭化水素溶液中でアニオンリビング重合により得られる。これらの重合体は、さらに3官能以上のカップリング剤を重合終了時に必要量添加してカップリング反応を行うことにより、分岐状

重合体を得ることができる。

ランダム共重合体に用いられる共役ジエン単量体としては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 2'-ジメチルブタジエン、3-エチルブタジエンなどがあげられる。好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンであり、さらに好ましくは1, 3-ブタジエンである。また、ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあげられる。好ましくはスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレンであり、さらに好ましくはスチレンである。

有機リチウム開始剤としては、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどが用いられる。重合の際には炭化水素溶媒として、ヘキサン、ヘプタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2などが用いられる。

体の耐候性や耐熱性の改良効果が不十分であるため、用途が限定される。

水素化反応は、前記のランダム共重合体を炭化水素溶媒中に溶解し、20~150℃、1kg/cm<sup>2</sup>~100kg/cm<sup>2</sup>の加圧水素下にて水素化触媒の存在下で行なわれる。

水素化触媒としては、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金などの貴金属をシリカ、カーボン、ケイソウ土などに担持した触媒、ロジウム、ルテニウム、白金などの錯体触媒、コバルト、ニッケルなどの有機カルボン酸と有機アルミニウムまたは有機リチウムからなる触媒、ジシクロペンタジエニルチタンジクロリド、ジシクロペンタジエニルジフェニルチタン、ジシクロペンタジエニルチタンジトリル、ジシクロペンタジエニルチタンジベンジルなどのチタン化合物とリチウム、アルミニウムまたはマグネシウムよりなる有機金属化合物からなる水素化触媒等が用いられる。

本発明に用いられる水添ジエン系共重合体(B)においては、その原料であるランダム共重合体の共役ジエン部のビニル結合含有率とビニル芳香族化合物

1, 2-, 3, 4-結合などのビニル結合含有率のコントロールには、エーテル、3級アミン化合物、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のアルコキシド、フェノキシド、スルホン酸塩が用いられる。

重合はバッチ方式でも連続方式でもよく、重合温度は通常0~120℃の範囲で重合時間は10分~3時間の範囲で行われる。カップリング剤は3官能以上のカップリング剤でテトラクロロケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどがあげられる。

このようにして重合されたランダム共重合体を水素添加することにより、本発明の水添ジエン系共重合体(B)が得られる。

本発明の水添ジエン系共重合体(B)のオレフィン性不飽和結合の水添率は70%以上であり、好ましくは80%以上である。水添率が70%未満であると重合

の含有量が最終的に得られる水添ジエン系共重合体樹脂組成物の物性改良のための重要な因子となる。

ランダム共重合体中の共役ジエンの結合状態は、主に水添ジエン系共重合体樹脂組成物の剛性と柔軟性を改良する因子となり、ビニル芳香族化合物の含有量は、剛性と耐衝撃性をバランス良く改良する因子となる。

すなわち、本発明の組成物で剛性改良を重視する場合共役ジエンのビニル結合含有率を $x\%$ 、ビニル芳香族化合物の含有量を $y\%$ としたとき、 $10 \leq x \leq 65$ 、好ましくは $15 \leq x \leq 65$ 、かつ $3 \leq y \leq 50$ 、好ましくは $3 \leq y \leq 40$ 、より好ましくは $5 \leq y \leq 35$ であって、 $x = y + 50$ の相関式で表わされた線より低ビニル結合含有率側の領域のランダム共重合体より誘導された水添ジエン系共重合体(B)が好ましく、(B)が5~70重量%、好ましくは10~40重量%と、プロピレン樹脂(A) 95~30重量%とからなる水添ジエン系共重合体樹脂組成物は、剛性が高くかつ低温耐衝撃性が高いという特性を有する。

この目的において使用されるランダム共重合体の

ビニル結合含有率が10%未満では、本発明の最終組成物である水添ジエン系共重合体樹脂組成物の低温耐衝撃性改質効果が小さい。またビニル結合含有率  $x$  が  $x = y + 50$  の相関線を超えると、剛性が低下する。

ビニル芳香族化合物の含有量の増加は剛性を向上させる因子として効果的であるが、50重量%を超えると低温耐衝撃性改質効果が低下する。

また  $y$  で示されるビニル芳香族化合物含有量が3重量%未満では、塗装強度の低下、および剛性の不足を示す。

一方、本発明の組成物で柔軟性改良を重視する場合ビニル結合含有率  $x$  が  $50 \leq x \leq 90$ 、好ましくは  $60 \leq x \leq 85$ 、ビニル芳香族化合物の含有量  $y$  が  $3 \leq y \leq 20$  で、 $x = y + 50$  の相関線より高いビニル結合含有率のランダム共重合体より誘導された水添ジエン系共重合体(B)が好ましく、(B)が5~70重量%と、ポリプロピレン樹脂(A)95~30重量%とからなる水添ジエン系共重合体樹脂組成物は柔軟性および流動性に優れた特性を示す。

る。

また分子量分布( $M_w/M_n$ )は10以下、好ましくは6以下である。10を超えると流動性が悪化し表面光沢が低下する。また、低分子量による表面ベタ付が発生する。

本発明の水添ジエン系共重合体樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂(A)と水添ジエン系共重合体(B)とを用いて、一般的に行われている方法に従って製造することができる。例えば、ポリプロピレン(A)と水添ジエン系共重合体(B)とを、押出機、ニーグーブレンド、パンバリーブレンドなどを用いて熔融・混合する。このとき、好ましくは最終的に170℃以上の温度になるように熔融・混合する。混合方法の順序は特に限定されるものではなく、混練りしたのち最終的に水添ジエン系共重合体(A)とポリプロピレン(B)の割合が本発明の範囲になるようにすることにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

さらによい方法として、ポリプロピレン樹脂(A)50~20重量%と水添ジエン系共重合体(B)50~80重

この目的において使用されるランダム共重合体のビニル結合含有率  $x$  が、 $x = y + 50$  の相関式より低ビニル結合含有率側になると軟質効果は小さくなる。

ビニル結合含有率  $x$  が90%を超えると、低温耐衝撃性が損なわれる。ビニル芳香族化合物の含有量  $y$  が20重量%以上になると、柔軟性および低温耐衝撃性が不十分となる。

このように、本発明の水添ジエン系ランダム共重合体は、ビニル結合含有率とビニル芳香族化合物の含有量のバランスに依存する相反する特性をそなえており、多様化するポリプロピレン樹脂の改質に関して幅広く対応できるものである。

以上の用いられ方に共通して、ランダム共重合体の分子量  $M_n$  は5,000 から1,000,000、好ましくは30,000~300,000である。5,000未満であると、本発明に用いられる水添ジエン系共重合体がゴム状とならず液状となり、期待する剛性と低温耐衝撃性の十分な改良ができない。1,000,000を超えると、流動性が小さくなりすぎ、最終組成物中での水添ジエン系共重合体の分散が悪くなり、表面光沢が悪化する。

量%とを熔融混合して得られたベレット状または塊状の配合物を、ポリプロピレン樹脂とさらに熔融混合する方法はより好ましい方法であり、この方法によると耐衝撃性、表面光沢および外觀の優れた成形物が得られ、かつ水添ジエン系共重合体(B)の取り扱いが改善される。すなわち水添ジエン系共重合体(B)のブロッキングを完全に防止することができ、その後の加工作業が容易になる。

本発明の水添ジエン系共重合体樹脂組成物には、慣用の補助添加成分例えば酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、カーボンブラック、着色剤などを添加することができる。また、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、アスベスト、ガラス繊維などの充填剤、さらにエチレン-プロピレン-ランダム共重合体、オレフィン系(共)重合ゴム、(例えばブチルゴム)、低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体および/またはその水添物、ポ

リブタジエン樹脂などのゴム、樹脂を配合することもできる。また樹脂を軟化させるために、鉱油、液状あるいは低分子量のオレフィン（共）重合体など配合することもできる。

このようにして得られる本発明の水添ジエン系共重合体樹脂組成物は、自動車内・外装品、工業用品、玩具、電器製品、その他フィルム・シート製品などに有用である。特に自動車のバンパーなどに有用である。

#### e. 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えないかぎり、以下の実施例に制約されるものではない。

なお、以下の各例においては、重合体100重量部に対する割合（重量部）をPHR単位で示す。

##### 1) 水添ジエン系共重合体の製造：

5ℓオートクレーブに脱気脱水したシクロヘキサン2500g、スチレン75g および1, 3-ブタジエン425gを仕込んだのち、テトラヒドロフラン1.5gおよびn-ブチルリチウム0.35gを加えて、重合温度が

30～80℃の昇温重合を行なった。転化率がほぼ100%となったのち、SiCl<sub>2</sub> 0.13gを加えた。そののち2, 6-ジ-tert-ブチルカタコールを加えてスチームストリッピング法により脱溶媒し、120℃熱ロールにて乾燥して重合体を得た。

得られたスチレン-ブタジエンランダム共重合体はビニル結合含有率18%、スチレン含有量15重量%、3分岐以上の分岐重合体の含有量42重量%であった。GPC分析による数平均分子量は160,000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>は1.7であった。

このランダム共重合体を3ℓオートクレーブに仕込み、15%シクロヘキサン溶液とした。系内を窒素で置換したのち、あらかじめ別容器で調製したナフテン酸ニッケル：n-ブチルリチウム：テトラヒドロフラン＝1：8：20（モル比）の触媒液をオレフィン部分2000モルに対し、ニッケルとして1モルになるように仕込んだ。そののち、反応系内に水素を導入し、70℃で水素添加反応を行った。水素の吸収消費量より水添率をコントロールした。窒素で系内の水素を置換し、老化防止剤として2, 6-ジ-

tert-ブチルクレゾールを1PHR添加した。脱触・凝固を行なったのち常法によりロール乾燥を行なった。

得られた水添ジエン系共重合体の水添率は85%であった（試料No 1）。

以下、同様の方法により、ビニル芳香族化合物の種類、仕込み量、n-ブチルリチウムの添加量およびテトラヒドロフランの添加量を表-1に示すように変化させて、種々のランダム共重合体を重合した。このとき、所望によりSiCl<sub>2</sub>無添加、および添加量の異なる条件でのカップリング反応を実施し、そののちの水添反応は上述と同様に行なった。

得られた各種水添ジエン系共重合体（試料No 2～13）を表-1に示す。

表 1

水添ジエン系重合体 試料番号	共役ジエン 単量体名	ビニル芳香族 化合物名	共役ジエン単量体 結合部のビニル含有率	ビニル芳香族 化合物結合量	分子重量 $M_n \times 10^{-4}$	分子重量分布 $M_w/M_n$	共役ジエン単量体 部分の水添率	カップリング効率
1	1,3-ブタジエン	スチレン	18 重量%	15 重量%	16	1.7	85 %	42%
2	"	"	18	29	17	1.6	91	43
3	"	"	42	15	20	1.6	90	43
4	"	"	40	31	17	1.5	88	40
5	"	"	45	5	18	1.1	90	—
6	"	"	42	16	18	1.1	94	—
7	"	"	63	17	17	1.4	98	40
8	"	"	81	5	21	1.7	100	45
9	"	"	61	6	17	1.5	98	46
10	"	"	74	3	20	1.7	93	40
11	"	"	80	14	21	1.7	95	42
12	"	"	42	0	18	1.1	89	—
13	"	"	41	55	16	1.7	91	42

## 実施例-1~7、比較例-1~6

表-1に示した水添ジエン系共重合体試料No.1~7を用いて、水添ジエン系共重合体1890gと、ポリプロピレン樹脂(三菱油化機製ノーブレンBC-2)810gを、4ℓテストパンバーを用いて熔融混練りした。この混練物を50mm一軸フルフライトスクリュウタイプの押出機を用いてペレットを作製した。

用いた水添ジエン系共重合体は、すべてこのペレット化で付着性のないペレットを得ることができた。(これらのペレットを以後マスターペレットと称する)

これらのマスターペレットを用いてポリプロピレン樹脂(A)と、水添ジエン系共重合体(B)の組成比が最終的に75/25(重量比)の値になるようポリプロピレン樹脂(三菱油化機製ノーブレンBC-2)を追加して改めて4ℓパンバーで熔融混練し、本発明の樹脂組成物を得た。

混練り後、ペレタイザーでペレット化し、その後6.5オンス射出成形機(日本製鋼所製、6.5オンスインラインスクリュウタイプ)でテストピースを作

製した。射出成形条件を下記に示す。

また、物性試験の結果を、表-2に示す。

射出圧 : 一次圧 500kg/cm<sup>2</sup>

二次圧 400kg/cm<sup>2</sup>

射出時間 : 一次圧+二次圧で15秒

成形温度 : 240℃

冷却時間 : 40℃

各物性の測定方法は次の方法に従った。

- (1) メルトフローレート(MFR) : JIS K7210 に従い、  
(加工性の指標) 温度230℃、荷重  
2.16kgで測定した。
- (2) アイゾット衝撃強度 : JIS K7110 に従った。
- (3) 曲げ弾性率(FH) : JIS K7203 に従って測定した。  
(剛性の指標)
- (4) 表面光沢(GL) : JIS K7105 に従って測定した。
- (5) 塗膜の接着強度 ;  
(塗装性の指標)

射出成形によって得られた厚さ2mmのシートを、エタノールで脱脂したのち、トリクロロエタン蒸気で表面処理し、このシートにまずブラ

イマー（日本ビーケミカル製 RB291H）を塗布し、次にポリウレタン系塗料（日本ビーケミカル製 R263）を乾燥厚膜で約50 $\mu$ m に塗布した。乾燥・硬化後塗膜を引張速度30mm/分で180°剝離し、接着強度を測定した。

結果を表-2に示す。

比較のために、表-1に示した水添ジエン系共重合体試料№12、13を実施例-1～7に示した水添ジエン系重合体試料№1～7と同様にマスターベレットを作製し、またエチレン-プロピレン共重合体-I（日本合成ゴム製 EP02P）およびエチレン-プロピレン共重合体-II（日本合成ゴム製 EP07P）、エチレン-1-ブテン共重合体（三井石油化学製 タフマー-A4085）およびブタジエン-スチレン-ブタジエン（BD-ST-BD）-トリブロック共重合体水添物（SHELL製クレイトンG1650）を用いて、同様の方法でポリプロピレン樹脂と熔融混練を行ない、射出成形品の各物性を測定した。結果を表-2に示す。

このとき、最終組成物のポリプロピレン樹脂との比が75/25になるようにした。

表 - 2 (次頁へ続く)

	実施例-1	実施例-2	実施例-3	実施例-4	実施例-5	実施例-6	実施例-7
水添ジエン系共重合体: (B)試料№ マスターベレット配合量 (質量部)	1	2	3	4	5	6	7
ポリプロピレン樹脂:(A) 配合量 (質量部)	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
(B)/(A) 組成比 (質量比)	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3
	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75
組成物の物性							
(1)メルトフローレート (g/10分)	7.5	8.3	9.0	11	8.3	11	15
(2)アイゾット衝撃値 (kg·cm/cm) -20℃	13	14	14	14	14	19	15
-40℃	10	9.5	11	11	11	11	10
(3)曲げ弾性率 (kg.f/cm <sup>2</sup> )	6100	6300	5900	6100	6000	6000	5600
(4)表面充沢 (%)、入射角=60°	48	49	46	69	67	72	76
(5)塗膜強度 (kg/cm)	1.2	1.5	1.7	1.9	1.6	1.6	1.9



表 - 2 (続き)

	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6
水添ジエン系共重合体: (B) 試料No	12	13	エチレンプロピレン 共重合体 <sup>*1</sup>	エチレンプロピレン 共重合体 <sup>*2</sup>	エチレン-1-ブテン 共重合体 <sup>*3</sup>	BD-St-BD トリブロック共重合体 水添物 <sup>*4</sup>
マスターベレット配合量 (重量部)	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7	35.7
ポリプロピレン樹脂:(A) 配合量(重量部)	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3
(B)/(A) 組成比 (重量比)	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75	25/75
組成物の物性						
(1) メルトフローレート (g/10分)	11	11	7.5	6.0	10	5.2
(2) アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm) -20℃	17	11	10	12	8.5	11
-40℃	10	8.0	8.5	9.0	7.5	9.0
(3) 曲げ弾性率 (kg・f/cm)	5600	6500	5200	5300	6300	6400
(4) 表面光沢 (%)、入射角=60°	52	73	35	11	44	25
(5) 塗膜強度 (kg/cm)	0.9	1.6	0.9	1.0	1.1	1.2

\*1: 日本合成ゴム製 EP02P

\*2: 日本合成ゴム製 EP07P

\*3: 三井石油化学製 タフマーA4085

\*4: シェル化学製 クレイトンC1650

表-2に示す結果から明らかなように、本発明の水添ジエン系共重合体樹脂組成物の中でランダム共重合体のビニル結合含有率を $x\%$ 、ビニル芳香族化合物の含有量を $y\%$ としたとき、 $10 \leq x \leq 65$ 、 $3 \leq y \leq 50$ であり、 $x = y + 50$ の相関式より低ビニル結合含有量の領域にある水添ジエン系共重合体を用いた実施例-1~7の組成物は、加工性、低温アイゾット衝撃性、曲げ弾性率、表面光沢、および塗膜強度において優れていることは明らかである。これに対し、ビニル芳香族化合物を含有しない水添ジエン系重合体を用いた比較例-1では塗膜強度において劣り、またビニル芳香族化合物含有量が55重量%と多い水添ジエン系共重合体を用いた比較例-2ではアイゾット衝撃性で劣ることは明らかである。また比較例-3~4に示すエチレン-プロピレン共重合体を用いた組成物は、極低温(-40℃)でのアイゾット衝撃値および曲げ弾性率がともに劣ることが判る。

比較例-5のエチレン-1-ブテン共重合体を用いた組成物では低温でのアイゾット衝撃値が劣る。

また、比較例-6のブタジエン-スチレン-ブタジエントリブロック共重合体水添物を用いた組成物では、低温アイゾット衝撃、および曲げ弾性率のバランス性は比較的良いものの、表面光沢に劣り、十分でない。

すなわち、実施例-1~7の組成物は、アイゾット衝撃、曲げ弾性、表面光沢および塗膜強度の点から高い位置付にあり物性バランスのとれたものである。

実施例-8~11、比較例7~10

実施例1~7と同様の方法で、表-1の水添ジエン系共重合体試料8~11を用いてマスターベレットを作製した。これらのベレットはすべて付着性のないベレットであった。これらのマスターベレットとポリプロピレン樹脂を用いて実施例1~7と同様の方法で本発明の樹脂組成物を得た。同時に比較例-1で用いたエチレン-プロピレン共重合体1を用いてポリプロピレン樹脂との組成が重量比で20/80 および30/70、60/40、50/50 になるように熔融混合して、実施例-1~7と同様の方法でテストピースを作製し、各物性を測定した。結果を表-3に示す。

	実施例-8	実施例-9	実施例-10	実施例-11	実施例-12	実施例-13	実施例-14	比較例-7	比較例-8	比較例-9	比較例-10
水添ジエン系共重合体: (B) 試料施 マスターベレット配合量 (質量部) ポリプロピレン樹脂(A) 配合量 (質量部) (B)/(A) 組成比 (質量比)	8 35.7 64.3 25/75	9 35.7 64.3 25/75	10 35.7 64.3 25/75	11 35.7 64.3 25/75	4 14.3 85.7 10/90	4 42.9 57.1 30/70	4 71.4 28.6 50/50	エチレンプロピレン共重合体-1 <sup>*1</sup>			
								(20) <sup>*2</sup>	(30) <sup>*2</sup>	(40) <sup>*2</sup>	(50) <sup>*2</sup>
								80	70	60	50
								20/80	30/70	40/60	50/50
組成物の物性 (1) ギルトフローレート (g/10分) (2) アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm) -20℃ -40℃ (3) 曲げ弾性率 (kg・f/cm) (4) 表面光沢 (%)、入射角=60°	12 11 6.0 2300 65	11 NB <sup>*2</sup> 13 4700 72	12 18 12 3500 68	13 14 5.5 2700 73	13 9.5 8.0 8200 65	10 NB NB 5800 72	8.2 NB NB 3700 73	8.0 9.5 8.0 5700 34	5.9 NB 11 4700 40	5.5 NB NB 3800 67	4.4 NB NB 2400 70

\*1 : 日本合成ゴム株式会社製 EP02P

\*2 NB : 破壊に至らなかったことを示す

\*3 ( ) : マスターベレット化せずに単珠ベレットで配合

表-3に示す結果から明らかなように、本発明の水添ジエン系重合体樹脂組成物の中で、ランダム共重合体のビニル結合含有率を $x\%$ 、ビニル芳香族化合物の含有量を $y\%$ としたとき、 $50 \leq x \leq 90$ 、 $y \leq 20$ であり、 $x = y + 50$ の相関式より高ビニル結合含有量側にある水添ジエン系共重合体を用いた実施例-8~11の組成物は加工性、低温アイゾット衝撃性、表面光沢に優れていることは明らかである。同量のポリプロピレン樹脂を配合した比較例-3~6の組成物と比較して、柔軟性が改良され低温耐衝撃性が著しく改良されたものである。

一方、比較例-8~10の組成物は、エチレン-プロピレン共重合体の比率を高くすることにより、曲げ弾性率の低い組成物を得ることも可能であるが、組成物の流れ性が大きく低下して加工性が低下する。

実施例-12~14は(A)、(B)成分のブレンド比を変えた例であるが、本発明の効果が明らかである。

本発明の水添ジエン系共重合体樹脂組成物は、ポリプロピレン樹脂(A)と、水添ジエン系ランダム共重合体(B)とを含有することを特徴とするものであ

るが、水添ジエン系共重合体(B)と、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルまたはポリスチレンを含有する組成物では、本発明の組成物と同様の効果を得ることができない。

#### f. 発明の効果

本発明のポリプロピレン樹脂(A)と水添ジエン系共重合体(B)とからなる樹脂組成物は、従来、工業化されているポリプロピレンとエチレン-プロピレン系ゴムとからなる樹脂組成物に比べ、加工性、表面光沢、塗装性および耐衝撃性に優れており、さらに用いる水添ジエン系共重合体の分子特性を通正な領域にコントロールすることにより、高い剛性を持つポリプロピレン樹脂組成物、あるいは非常に軟らかいポリプロピレン樹脂組成物を得ることができる。

このような特性は従来知られているエチレン-プロピレン系ゴム、水添ブロック共重合体などのポリプロピレン樹脂用改質剤ではなし得なかったことである。